

He 在 HR-1 型不锈钢中的捕获与释放研究

李玉璞 王佩璇 张国光 马如璋

北京科学技术大学材料物理系

刘家瑞 朱沛然 邱长青

中国科学院物理研究所

1988年10月14日收到

对 HR-1 型奥氏体不锈钢在室温下注入了 $70\text{keV } 5 \times 10^{16} \sim 10^{18}/\text{cm}^2$ 的 ${}^4\text{He}$ 离子,进行了上升至 1273K 的恒温退火实验. 使用 2.5MeV 的质子弹性散射、TEM 和 SEM 分析法研究了 He 在其中的捕获、迁移与释放特性.

一、引言

He 是惰性气体,不溶于金属基体,无法制备某种金属与 He 的“合金”^[1]. 有三种非平衡途径向金属中导入 He, 即氦衰变(无辐照损伤)、 (n, α) 反应和 He 离子注入. 前两种情况对应实际中贮氦容器及反应堆材料中的 He 积累,而 He 离子注入还可以模拟受控热核反应堆第一壁受逃逸出等离子体区域的 α 粒子轰击的情形. 随着核能工程的发展,已经有了一些 He 离子注入 Ni, Al 和其它金属,以及不锈钢的报道^[2-4], 涉及研究 He 捕获、He 泡结构及 He 诱导的材料性能退化等,然而,全面的特性尚未被充分了解.

奥氏体不锈钢是贮氦容器及核反应堆堆材料的主要选择对象. 本文以 He 离子注入为引入手段,研究了较高剂量 ($\geq 5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) 注 He 后, He 以 He 泡形式存在于 HR-1 型不锈钢基体时, He 的捕获、迁移与释放特性.

二、实验

材料为我国自行研制的 HR-1(0Cr17Ni14Mo2Mn) 型不锈钢. 材料先加工成 20×2 圆片. 在 1323K , Ar 气保护下固溶处理 30min 后,金相分析表明其组织为单一奥氏体相,平均晶粒尺寸 $\sim 25\mu\text{m}$. 圆片先经研磨,机械抛光与电解抛光后单面呈镜面,供离子注入. 注入条件为: 能量为 70keV , 靶温为室温,剂量范围为 $5 \times 10^{16} \sim 10^{18}/\text{cm}^2$ ${}^4\text{He}$ 离子. 用 2.5MeV 的质子弹性散射法^[5,6]测量了注 He 后残留在样品中 He 的数量 Q 及分布. 2.5MeV 附近 ${}^4\text{He}$ 对质子有反常的弹性散射截面,其值较卢瑟福散射截面约大 400 倍^[7],这使我们能探测不锈钢 $10\mu\text{m}$ 表层内 He 的分布,探测灵敏度约 1at%,误差约 $\pm 10\%$,样品倾斜 60° ,深度分辨率约 40nm .

对典型样品通过保护注入面、背面减薄制成透射电子显微镜 (TEM) 观察用的金属薄膜样品, 采用 JEM-100CX 型电子显微镜观察了注 He 层的显微结构。典型的成像放大倍数为 10 万倍, 可以辨认 $\geq 1\text{nm}$ 的特征。文中给出的 He 泡的平均半径为 300 个 He 泡的平均值, 对非圆的 He 泡按等面积的圆折算。通过对 5 个不同区域的平均, 给出了相应 He 泡的平均投影面密度。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品表面形貌。

选择典型的注入样品, 从室温起, 以 125K 为间隔在真空中进行 30min 的恒时退火, 然后降回到室温, 重测 He 含量和分布, 再进行下一个更高温度点的恒时退火, 得到了 He 释放曲线。

三、实验结果

图 1 给出了 He 的捕获曲线。可以看出, 剂量 $\Phi < \Phi_c (=6 \times 10^{17}/\text{cm}^2)$ 时, 注入的 He

可被充分有效地捕获。图 2 表明相应 He 的深度分布呈高斯型。TEM 研究表明 He 以 He 泡的形式存在于基体中, 剂量较低时, He 泡呈圆形, 随着剂量的增加, He 泡的半径及密度增大, He 泡之间的连通也发生了, 至 $\Phi \sim 5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 时, He 泡已呈网格状。一组典型的 TEM 形貌像见图 3 (见图版 I); 当剂量 $\Phi \geq \Phi_c$ 时, SEM 观察表明表面已开始起气泡, 继而发生剥落。图 4 (见图版 I) 给出了典型的表面损伤的 SEM 形貌像。

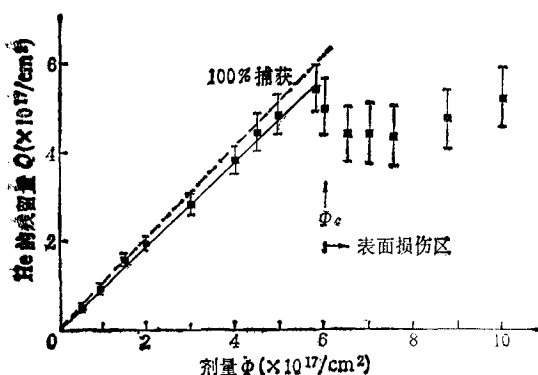


图 1 样品中残留的 He 原子数 Q 与注入剂量 Φ 的关系曲线

同时, 由图 1 和图 2 可以看出, 注入时伴随以上现象的发生, 有 He 的大量发射, 使残留的 He 含量 $Q \sim 4-5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 形成的分布已偏离高斯分布, 峰值明显降低, 峰位偏向表面。

在以上结果的基础上, 选择了 3×10^{17} , 5.8×10^{17} , $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 三种注入剂量的样品进行了恒时退火实验。之所以选择这三个样品, 是因为它们代表着 He 以 He 泡的形式存在, 邻近表面起泡和表面起泡三种典型的情况。以退火温度为横坐标, He 的释放量 $R = 1 - Q$ (退火后)/ Q (退火前) 为纵坐标画出了 He 的释放曲线如图 5。图 4(b) 为 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品退火至 773K 温度点

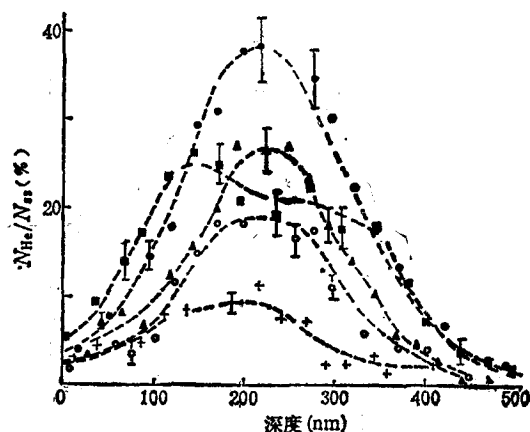


图 2 不同剂量的 He 注入后形成的典型深度分布 N_{He} 和 N_s , 分别为 He 和不锈钢的原子密度; $\circ$ 为 $\Phi = 3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$; $\bullet$ 为 $\Phi = 5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$; $\blacksquare$ 为 $\Phi = 7 \times 10^{17}/\text{cm}^2$; $\blacktriangle$ 为 $\Phi = 5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 898K 退火后; $+$ 为 $\Phi = 5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 1023K 退火后。

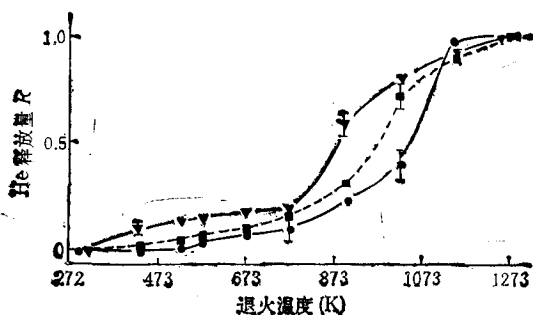


图 5 不同注 He 剂量样品的 He 释放曲线

● 为 $\Phi = 3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$; ■ 为 $\Phi = 5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$;
▼ 为 $\Phi = 6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

后的 SEM 照片. 对比未退火时的 SEM 照片(图 4(a)), 可以看出, 对应于 He 开始大量的释放(参见图 5), 表皮下的 He 气泡的连通加剧, 小部分气泡的中心已呈现针眼状, 气泡已被胀破. 其它两个样品, 对应 He 开始大量释放的退火温度, 相应原平整的表面也开始出现气泡并胀破.

四、讨 论

目前对 He 在不锈钢点阵中的性质尚缺乏确切的了解. 我们借用 He 在 Fe 点阵中的参数定性讨论问题. 理论计算^[8]给出了 Fe 中填隙 He 的形成能、迁移能和空位中 He 的离解能分别为 5.36, 0.17 和 3.98 eV. 这意味着 He 处于填隙位的形成能很高, 而填隙 He 的迁移能又很低, 并且 He 移入已存在的空位所需的能量要低得多, 为 1.55 eV. He 注入时有大量的空位形成, 故 He 极易被这些辐照空位所捕获, 形成 He 与空位的复合体 He_nV_m , 这就是我们用 TEM 观察到的 He 泡结构. 假定 He 泡处于平衡状态, 为了平衡表面张力, He 泡的内压 $P = \frac{2\gamma}{r}$ ^[9], γ 为单位面积的表面能, 对不锈钢取 $\gamma = 2\text{N/m}$ ^[10], 参见图 3(b), 对 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入的情形, 形成的 He 泡的平均半径 $r = 2\text{nm}$, 则 $P = 2\text{GPa}$, 为大气压的 2×10^4 倍. 事实上在 He 泡的长大过程中, He 泡是过压的, 其内压还高于以上的估算值, 过压使 He 泡长大, 发生连通, 最终当 $\Phi = \Phi_c$ 时, 局域突破了不锈钢最表层的束缚, 造成了表面起气泡, 这事实上是一种放松过程. 可以认为对泡内的 He 来说, 这是一种由接近于范氏气体放松到理想气体的过程.

取平衡压强 $P = 2\text{GPa}$, 并且假定 He 全部处于可见的 He 泡中, 对 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入情形, 使用理想气体状态方程 $PV = NkT$, 可计算出每个 He 泡中 He 原子的数目 N , 这里 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $r = 2\text{nm}$, $T = 300\text{K}$, k 为玻耳兹曼常数, 所以 $N_{\text{理论}} = 1.6 \times 10^4$. 采用范氏气体的状态方程 $P(V - Nb) = NkT$ ^[11], 这里 $b = 2\pi d^3/3$, d 代表 He 原子的直径为 0.21 nm, 可得 $N_{\text{理论}} = 1.6 \times 10^3$. 而从图 1 和图 3(b), $Q = 2.7 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $r = 2\text{nm}$, He 泡的平均间距为 7 nm, 平均的投影面密度 N_s 每平方厘米为 2.0×10^{12} 个

He 泡. 再结合 He 分布(图 2), 可合理地假定在 $(R_p + \Delta R_p) \sim 300\text{nm}$ 的区域存在以上密度的 He 泡, 则平均每个 He 泡中的 He 原子数 $N_{\text{实验}} = 3.1 \times 10^3$, 这里 R_p 和 ΔR_p 分别代表 He 离子的投影射程及标准偏差. 同理, 对 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入形成了“宏观”的 He 气泡的情形, 由图 4(a), 气泡的平均半径 $r \sim 3\mu\text{m}$, 按 $P = \frac{2\gamma}{r}$ 先算平衡压强, 再用理想气体状态方程, 可得 $N_{\text{理论}} = 4.9 \times 10^{11}$, 用范氏气体状态方程, 则得 $N_{\text{理论}} = 3.6 \times 10^{10}$. 而从实验数据估算, 由 $Q = 4.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 气泡的密度(已放松发展成“宏观”气泡, 故不需要转化为体密度) $N_B = 9 \times 10^5/\text{cm}^2$, 得实验值 $N_{\text{实验}} = 5.0 \times 10^{11}$. 对比 He 泡和 He 气泡两种情况各自的 $N_{\text{理论}}$ 与 $N_{\text{实验}}$ 值, 可知, 注 He 层中“微观”He 泡中的 He 可接近于用范氏气体描述; 而放松后的“宏观”He 气泡中的 He 可用理想气体描述.

由于注入的 He 以 He 泡或 He 气泡的形式存在于基体中, 使 He 在其中的迁移与释放特性较为复杂, 本实验结果得到了以下几个特性:

1. 注入剂量越高, 主释放台阶(以 $R \sim 0.5$ 为标准)相应的退火温度越低, 从图 5 可得, 对应 $\Phi = 3 \times 10^{17}$, 5.8×10^{17} 和 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, He 的主释放台阶对应的退火温度分别为 1100, 973 和 873K. 这是因为注入剂量越低, He 泡放松成 He 气泡并胀破的相应过程越长. 例如对 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品, He 泡需先放松成 He 气泡, 再进一步长大放松并胀破, 而对 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品, 退火时只经历 He 气泡的长大放松并胀破.

2. $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品释放曲线上 523 与 573K 之间有小的释放台阶, 而对于 5.8×10^{17} 和 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 两种注入样品, 更低的温度下, $T \sim 423\text{K}$ 下退火, 就有明显的 He 释放发生. 这些较低温度下的退火, 样品表面没有观察到任何变化, 说明在这些温度下有 He 的迁移发生. 从释放总量上看, 较低温度下约 20% 的 He 释放出了样品. 我们认为这部分 He 是通过单跳跃过程迁移出不锈钢的, 由于辐照造成基体存在大量的空位, 故空位扩散机制是可能的迁移途径. 参照文献 [12], 可以假定 He 的迁移率为 $\nu \exp(-E/kT)$, 这里 ν 为跳跃频率(一般取为 10^{-13}s^{-1}), E 为脱离相应捕获态的激活能, 激活能 E 可由 $E \sim 25kT_{\text{退火}}^{[12]}$ 估算, 如对 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品, 423K 下退火, 明显有少量的 He 迁移出不锈钢了, 可估算出相应迁移激活能 $E = 0.91\text{eV}$.

3. 从退火时 He 分布的变化可以看出, He 没有向体内扩散, 而是通过注入形成的损伤区迁移并从注入层释放出来, 在较低温度下, 少量的 He 释放导致了分布峰值的降低, 但分布整体仍呈高斯分布(对 3×10^{17} 和 $5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品); 而对应 He 大量释放发生后的温度, 退火后的 He 分布呈非高斯型, 峰值明显降低, 峰位移向表面, 这显然是退火后表面起泡并胀破造成的. 图 2 中给出了 $5.8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入样品退至典型温度点后 He 的深度分布.

本工作的结果显示了热退火下注入的 He 的迁移与释放是一个比假定一种扩散系数和一个单独的激活能(例如文献[13])更复杂的过程. 我们也注意到了文献[14]提出的惰性气体在固体中的扩散和释放理论, 但尝试用该理论拟合本实验的结果是不合适的. 只有通过 T 衰变(无位移损伤)或者“亚阈的 He 注入”(指注入的 He 造成的最大反冲能

$4m_1m_2/(m_1+m_2)^2 E_0$ 小于基体原子的位移阈能 E_d , 这里 m_1 和 m_2 分别为 He 原子及基体原子的质量, E_0 为入射离子能量, E_d 一般为 25eV), 并且保持在极低温(一般要几十 K, 低于 He 迁移的激活迁移温度)时, He 才可能被保持在填隙态, 在此基础上从该极低温起做逐步升温的恒时退火实验^[13], 才能拟合出真正 He 在基体中体扩散的激活能及各种弱捕获中心的迁移激活能. 而本工作是室温下较高剂量注 He, He 以 He 泡和 He 气泡的形式存在, 不能给出 He 在不锈钢中体扩散的激活能.

原核工业部西南特种材料研究所部分资助的课题.

- [1] H. Ullmaier, *Rad. Eff.*, **78**(1983), 1.
- [2] J. Ehrenberg *et al.*, *Rad. Eff.*, **78**(1983), 417.
- [3] F. Fukauori *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **133/134**(1985), 277.
- [4] A. Czyrska-Filemonowicz, *J. Nucl. Mater.*, **150**(1987), 24.
- [5] R. S. Blewer, *Ion Beam Surface Layer Analysis*, (Plenum, New York, 1976), p. 185.
- [6] 郭华聪, 核技术, **10**(1987), 57.
- [7] S. E. Donnelly *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **93/94**(1980), 767.
- [8] S. T. Picraux, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**(1981), 413.
- [9] R. S. Barnes, *UKAEA Rept. AERE-R4429*.
- [10] H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.*, **118**(1983), 39.
- [11] N. F. Carnahan *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **51**(1969), 635.
- [12] T. D. Townsend, *Ion Implantation, Sputtering and their Applications*. (Academic, New York, 1976), p. 69.
- [13] H. Sekiguchi *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **133/134**(1985), 486.
- [14] 夏曰源等, 物理学报, **35**, (1986), 1511.
- [15] G. J. Thomas, *Rad. Eff.*, **78**(1983), 37.

A STUDY OF He TRAPPING AND RELEASE IN THE HR-1 STAINLESS STEEL

LI YU-PU WANG PEI-XUAN ZHANG GUO-GUANG MA RU-ZHANG

Department of Material Physics, Beijing University of Science and Technology

LIU JIA-RUI ZHU PEI-RAN QIU CHANG-QING

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 14 October 1988)

ABSTRACT

The HR-1 austenitic steel have been irradiated with 70 keV ^4He ions to the dose of $5 \times 10^{16} - 10^{18}/\text{cm}^2$ at room temperature. Isochronal post-annealing has been carried out at temperatures up to 1273 K. 2.5 MeV proton elastic scattering, TEM and SEM are used to investigate the trapping, migration and release of He.